

d 13

13. 61-142744, Jun. 30, 1986, ETCHING GAS AND ETCHING METHOD USING SAID GAS
SHINGO KADOMURA, H01L 21*302; C23F 1*00

=> d ab 13

17 JUN 93 12:55:37

U.S. Patent & Trademark Office

PO17

61-142744

L29: 13 of 18

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a high selecting ratio, by using a gas, in which CO_{sub.2} is excessively mixed in a gas having a small ratio of ~~fluorine~~ and carbon as an etching gas when silicon nitride and the like on SiO_{sub.2} are **etched**.

CONSTITUTION: As a gas having a small ratio of F/C, e.g., CH_{sub.2}F_{sub.2} is used. ~~CO~~_{sub.2} is mixed to said gas at a flow rate ratio of 30, approx. 70%. Thus an etching gas is obtained. Said etching gas can be effectively used in **etching** silicon nitride on SiO_{sub.2} selectively. CO_{sub.2} is excessively mixed to the gas having the small F/~~CO~~ ratio, and ~~CO~~ is removed as COF. Yield of CF⁺_{sub.3} due to

17 JUN 93 12:55:47

U.S. Patent & Trademark Office

PO18

61-142744

L29: 13 of 18

recombination of F* is suppressed. Then the **etching** speed of SiO_{sub.2}, which is readily **etched** by CF⁺_{sub.3}, is decreased. Meanwhile, etching of Si_{sub.3}N_{sub.4} is sufficiently progressed by ions and radical other than CF⁺_{sub.3}. Therefore, the selection ratio of Si_{sub.3}N_{sub.4}/SiO_{sub.2} is increased, and the selective etching is effectively achieved.

=>

④公開特許公報(A) 昭61-142744

④Int.Cl.

H 01 L 21/302
C 23 F 1/00

識別記号

府内整理番号

F-8223-5F
6793-4K

④公開 昭和61年(1986)6月30日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

④発明の名称 エッティングガス及びこれを用いたエッティング方法

④特 願 昭59-265577

④出 願 昭59(1984)12月17日

④發明者 門村 新吾 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

④出願人 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号

④代理人 弁理士 高月 亨

明細書

1 発明の名称

エッティングガス及びこれを用いたエッティング方法

2 発明の詳細な説明

1. 氮素とフッ素とを構成元素として少なくとも有するガスを含有して成るエッティングガスであって、炭素/フッ素比の小さいガスに、CO₂を選別に混合したものである、エッティングガス。

2. CO₂にCO₂を流量比30~70%混合したもである特許請求の範囲第1項記載のエッティングガス。

3. SiO₂上のSi_xN_yを選別的にエッティングする場合に、炭素とフッ素とを構成元素として少なくとも有するエッティングガスを用い、該エッティングガスとして炭素/フッ素比の小さいガスにCO₂を選別に混合したものを用いることを特徴とするエッティング方法。

3 発明の詳細な説明

(実用上の利用分野)

本発明はエッティングガス及び該エッティングガス

を使用したエッティング方法に関する。この種の技術は、例えば半導体の製造プロセスなどにおいて利用される。

(既存の技術)

従来のこの種の技術にあっては、例えば半導体の製造過程でSiO₂膜上のSi_xN_y膜をドライエッティングする場合、CF₄にO₂を混合したガス、あるいはCF₄にCl₂及びArを混合したガスなどをエッティングガスとして用い、トンネル型のプラズマエッチャーや、平行平板型アーノードカッピング方式のプラズマエッチャーや、放電室分離型のCDI等の装置により、エッティングが実用化されている。

これらの装置を用いると、Si_xN_y膜を下地のSiO₂膜とある程度の選択性比(約5程度)をもってエッティングすることが可能である。しかし、エッティング装置に起因する反応メカニズム、特にCF₄が解離して生ずるイオンが各々の膜をアタックする反応メカニズムから、上記各エッティングはいずれも等方性エッティングであり、Solutionエッティングと同様、マスクの下にサイドエッチを生ずる。と

ところが、最近の半導体業者の技術化に伴って、Si_xN_y膜に關しても上記のような等方性エッティングではなく、要求を満たすことができなくなっている。よって、RIEによる、マスクの寸法どおりの異方性エッティングが必要不可欠となってきた。ところがSi_xN_y膜をRIEによりエッティングする場合でも、従来は、SiO₂膜に対するのと同じエッティングガスを使用してのエッティングしかできなかった。従って、下地のSiO₂膜との間に選択性をもたせるることは困難であった。

例えば、SiO₂のRIEに用いるSiO₂用エッティングガスとして、C₂F₆ 40 SCCMに、O₂を7 SCCM添加したガスがあるが、これを用いて0.06 Torr 400W(0.20V/cm²)の条件でエッティングを行うと、エッティング速度はSi_xN_yに対しては980Å/min., SiO₂に対しては510Å/min.で、それ程の差は出ない。エッティングの形状はアンダーカットの無い異方性となるが、Si_xN_y/SiO₂選択性はわずかに1.9である。これでは、下地SiO₂との選択性を要求されるプロセスには、制御性を考慮すると使用不可能で

ある。例えば、薄いパッドSiO₂上の選択性マスク用Si_xN_yのエッティング等の場合には、使用できない。

ところで最近、Si_xN_yとSiO₂との間に高選択性を得ることが可能なエッティングガスが発表され、上記問題を解決できるものとして注目を集めた。これはフロン32(C₂H₂F₂)を用いたエッティングガスである(International Electric Device Meeting, 1983, "VLSI Device Fabrication Using a Unique, Highly-Selective Si_xN_y Dry Etching" 領域)。

しかし、このエッティングガスは、実用化のためには未だ問題が残されている。即ちこのガスを選択性が高い条件で用いると、エッティング後の表面に除去しにくい重合膜が生成したり、エッティング強度が発生したりする。従ってこのエッティングガスを実用に供するには未だ困難である。

この問題につき更に説明すると次の通りである。第2図は、C₂H₂F₂をエッティングガスとした場合の、Si_xN_yとSiO₂のエッティング速度のC₂H₂F₂流量依存性を調べたグラフである。第2図から明らかなよ

うに、C₂H₂F₂ガスの流量(グラフの横軸)の増加とともに、SiO₂のエッティング速度は急速に低下し、C₂H₂F₂流量30SCCM(但しこのグラフのデータはいずれもRFパワー350W, RFパワー密度0.28W/cm², 圧力5Pa)の場合、Si_xN_y/SiO₂選択性は約30にも達する。このように、条件によってはSi_xN_y/SiO₂選択性を高くすることができる。なお図中ⅢはSi_xN_yのエッティング速度である。エッティング装置は平行平板型RIE、下部電極被覆材は石英を使用した。

しかしC₂H₂F₂は、従来Si_xN_yのエッティングに使用されていたCF₄やC₂F₆に比べ、C/F比が小さく、かつFが分子中にとりこまれた形のガスであるため、プラズマ中で非常にカーボンリッチになり、C-F系重合膜を生成しやすい。特に、上記した如き高選択性が得られる条件では、エッティング後の表面に重合膜がデポジットし、これが何らかの後処理を施しても取り除けなかったり、またこの重合膜の堆積が露団と思われるエッティング強度がエッティング後 基板表面に発生したりする。かつ、

エッチャードのチャンバー内への上記のような重合物の堆積も激しく、再現性のある安定したエッティングが行えないという問題がある。

このように、C₂H₂F₂を使用する場合、このガス單独で実用的なRIEを行うのは大変困難である。

従来より、これらのC-F系ポリマーの生成を抑える技術として、ガス中にO₂またはCO₂等をわずかに、つまり5%程度、多くても10%程度添加する方法が良く知られている。これは、プラズマ中ににおいて、添加されたガスにより酸素ラジカルが発生し、これがカーボンをCOやCO₂として除去するため、プラズマ中のC/F比が大きくなり、ポリマーのディポジションを防止し得るというものである。またこれによりエッティング速度も速くなるが、SiO₂上のSi_xN_yのエッティングに用いる場合には、ポリマーの生成を抑えた結果ポリマーによって阻止されていた下地のエッティング速度も高くなり、選択性がそれなくなるという問題が生じる。この効果がO₂ほど顕著ではないCO₂を添加しても、結局同じことで、根本的な解決にはならない。

(発明の目的)

本発明は、上記従来技術の問題点を解決すべくなされたもので、その目的はSiO₂上のSi_xN_yなどをエッティングする場合でもその選択性を高くとれるとともに、しかも露合膜生成などの実用上の問題点のないエッティングガスを提供すること、及びこのようなエッティングガスの有効な使用方法を提供することにある。

(発明の構成及び作用)

本発明のエッティングガスは、炭素とフッ素とを構成元素として少なくとも有するガスを含有し、かつこれは、C/F比の小さいガスに、CO₂を過剰に混合して成るものである。

ここで、C/F比の小さいガスとは、CF₄やCF₂F₂の如くカーボンリッチになってC/F比が大きくなるものに対し、例えばCH₂F₂やCH₃Fの如くC/F比の小さいものを称する。また、CO₂を過剰に混合するというのは、従来のポリマー生成抑制のために少量のCO₂を加えるのに対し、F⁺をCO₂Pとして除去することにより、F⁺の再結合によるCF₃⁺(SiO₂

本発明におけるCO₂の大量添加は、従来から知られているCO₂添加とは技術的に全く異質のものであり、従来技術とは全く無関係であり、勿論従来技術から想到され得るものでもない。

即ち、従来から知られているO₂やCO₂の添加は、プラズマ中のカーボンの捕捉及び被エッティング物のエッティング速度の増加が目的である。例えば、シングル-SIやポリ-SIのエッティングに用いられるCF₄+O₂系では、O₂を5%程度添加することにより、Si表面に残りつもるカーボンがマスクとなってSi表面が荒れるのが防止される。かつ、C/F比が大きくなるためSiやポリ-SIのエッティング速度が上昇する。一方、SiO₂ RIEでCF₄+CO₂の系を用いるのは、前述の如くポリマーの生成を防ぎたいが、O₂の添加ではカーボンが捕捉されすぎて下地のSiとの選択性がとれなくなってしまうので、O₂ほど顕著な効果は無いCO₂を微量(多くとも10%以下)添加する状である。

このように、従来のガス系におけるCO₂添加と本発明でCO₂の過剰添加とはその技術的意味

エッチャントとして作用する)の発生を抑制できる程度に混合することを意味する。

例えば、本発明の好ましい実施の態様にあっては、C/F比の小さいガスとしてCH₂F₂を用い、これにCO₂を流量比で30~70%混合して、エッティングガスを得る。

上記した本発明のエッティングガスは、SiO₂上 Si_xN_yを選択的にエッティングする場合に、有効に使用できる。

即ち、C/F比の、小さいガスにCO₂を過剰に混合して、F⁺をCO₂Pとして除去することによりF⁺の再結合によるCF₃⁺の発生を抑えるようになると、CF₃⁺によりエッティングされ易いSiO₂のエッティング速度は低下するが、一方Si_xN_yは、CF₃⁺以外のイオン、ラジカルで充分にエッティングが進行するので、Si_xN_y/SiO₂の選択性比が高まり、その選択性エッティングが効果的に達成されるわけである。しかも、CF₃⁺単独使用の従来技術に比し、ポリマー堆積などの不都合は生じず、実用的なエッティングが可能となる。

を異なる。かつてそればかりでなく、従来のガス系に本発明の如くCO₂を大量に添加しても、C/F比の小さいガス例言えばCH₂F₂に添加した時のような効果は期待できない。というのは、C/F比の小さいCH₂F₂ガスはエラズマ中での再結合によってしかSiO₂のエッチャントであるCF₃⁺を生成しないが、CF₄やCF₂F₂はニその解離の大部分がCF₃⁺となるため、CO₂がフリーのF⁺を捕捉して再結合によるエッチャントの生成を減少させても、大きな影響は無い。従ってこのCO₂大量添加の効果があるは、C/F比の小さいガス(CH₂F₂, CH₃F等)についてということになる。

上述の通り、本発明におけるCO₂の混合は従来技術とは全く意味が異なり、考え方方が全く異なるものであって、また、従来技術から想到され得るものでもない。

(発明の実施例)

以下、本発明の一実施例について説明する。但し、以下述べる実施例は本発明を判断するものではあるが、当然のことながらこれにより本発明は

固定されない。

本実施例は、C/F 比の小さいガスとして CH_3F を用い、これに CO_2 をその流量を変えて混合して、これらをエッティングガスとした場合の SiO_2 及び Si_3N_4 のエッティングレートの変化を確認することにより、 CO_2 を大量に混合したときの効果を見たものである。

第1図を参照する。第1図は、圧力 3 Pa, RF パワー 300W, RF パワーダensity 0.24W/cm^2 の条件下で、 CH_3F 20 SCCM に CO_2 を添加していった時の、 Si_3N_4 と SiO_2 のエッティング速度を示したグラフである。横軸に CO_2 の添加量(流量%)をとり、たて軸(左)にエッティング速度(A/min.)、たて軸(右)に選択比(及び後記する均一性)(%)をとって示す。

このグラフから明らかかなように、 CO_2 流量 20% 前後までは SiO_2 のエッティング速度 I は上昇するが、30% 程度を境にして SiO_2 のエッティング速度が低下し、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 選択比 II が高くなる。(図中 II が Si_3N_4 のエッティング速度である)。 CO_2 70% では、

という再結合反応による SiO_2 エッチャントが生成しにくくなる。これに対し Si_3N_4 は、



$\text{Si} - \text{O} = 80 \text{kcal/mole}$ よりも結合エネルギーが小さいため、 CF_3^+ 以外のイオン、ラジカルで充分 SiO_2 が進行する事から $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ の選択エッティングが達成されるものと考えられる。

なお CO_2 流量 20% 前後まで SiO_2 のエッティング速度 I が上昇するのは、このあたりでは



の O^+ がプラズマ中のカーボンを除去する、従来の添加ガスとしての効果の方が CO^+ による F^- 捕獲効果よりも大きいためと思われる。

第1図には、ウェへの均一性 IV (たて軸右に % で示す) も示す。これは Si_3N_4 のエッティングの均一性を表すが、 CO_2 が 70% を超えると、この均一性 IV が劣るようになる。

また、 CO_2 が 20% を下回る領域、つまり第1図の符号 VI で示す領域は、ポリマーのデポジションが生じ、この例の条件では実用に供しにくくなっ

Si_3N_4 のエッティング速度 II が 600A/min. 、 SiO_2 のエッティング速度 I が 85A/min. で、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 選択比が 7 という、良好な結果が得られた。

このように、 CH_3F を用い、これに CO_2 を 30~70% 混合した本実施例にあっては、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 選択比が高くとれ、しかも、ポリマーの堆積などに伴う不適合も生じない。

これは CH_3F に CO_2 を通常よりも過剰に混合した結果、CP 系ポリマーの生成を抑えつつ、かつ下地 SiO_2 膜との間に高選択比を取れるようになったためと考えられる。

即ち、 CH_3F に CO_2 をその流量比が 30~70% となるように、混合すると、プラズマ中での



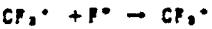
の解離によって生成した CO^+ が



等の反応で生成した F^- を



という形で捕捉するため、プラズマ中で F^- が不足し



ている。

なお、図中 V はレジストの 1 種である OPPR 800 のエッティング速度を示す。このデータから、レジストによるテーパ形成により、選択比をとれること、即ちテーパエッチしながら選択比をとれることがわかる。これは、 0° ラジカルによるエッティングによる。

【発明の効果】

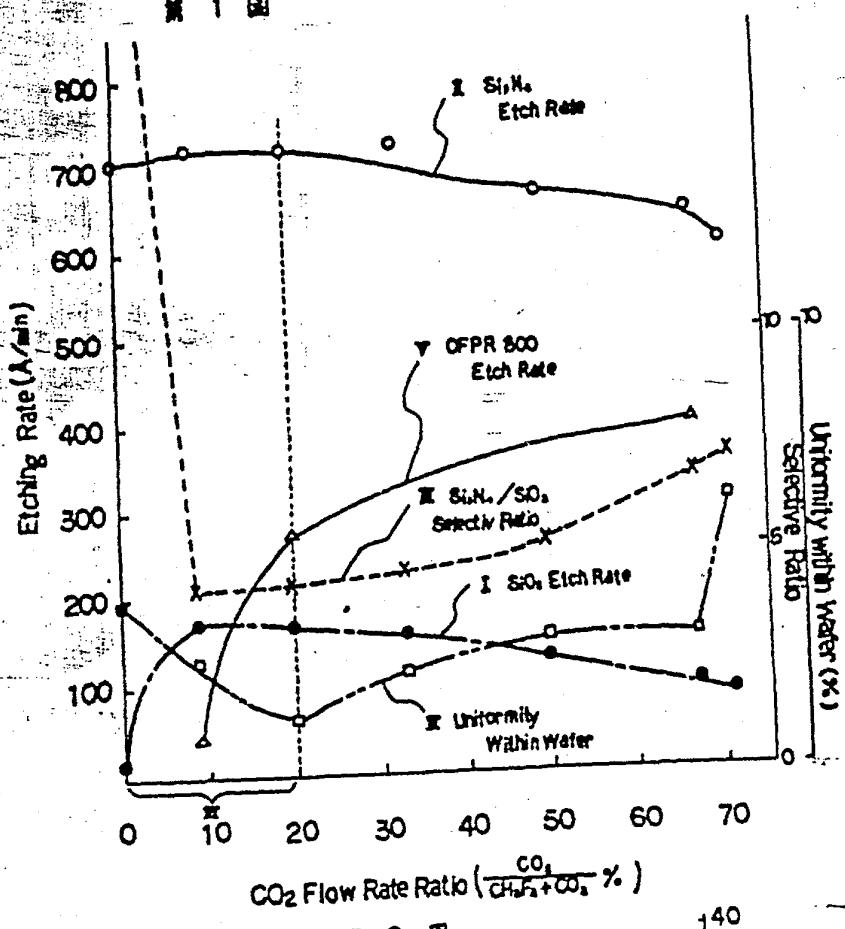
上述の如く、本発明によれば SiO_2 上の Si_3N_4 などをエッティングする場合でも、その選択比を高くとれるとともに、しかも重合膜生成などの実用上の難点がないという効果を有する。

4 図面の簡単な説明

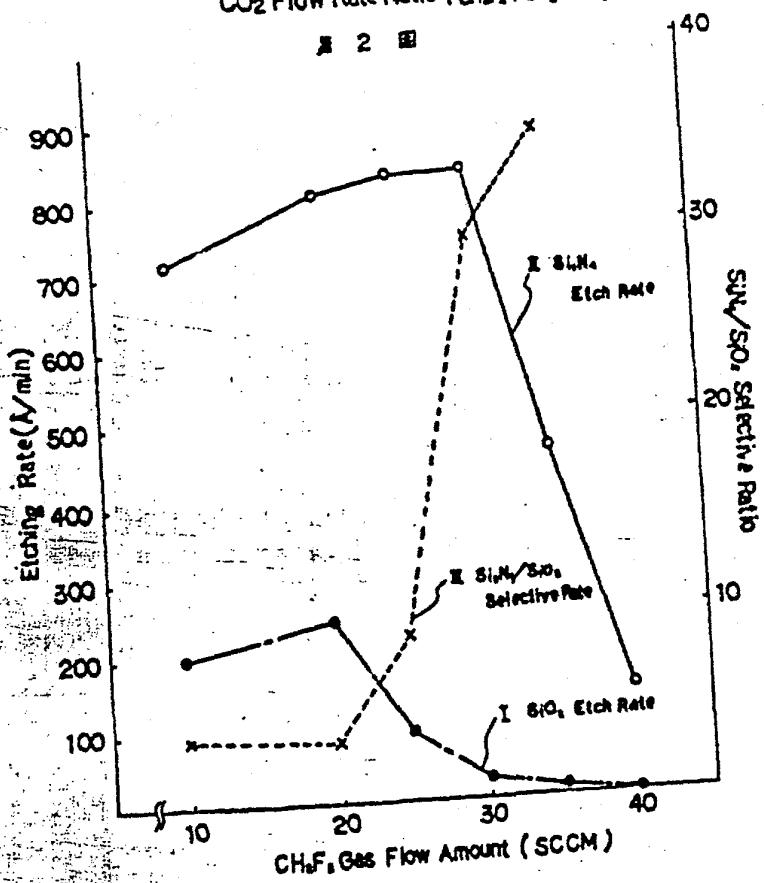
第1図は本発明の実施例の効果を説明するためのグラフである。第2図は従来例を説明するためのグラフである。

I → SiO_2 エッティング速度、II → Si_3N_4 エッティング速度、III → $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 選択比。

第1図



第2図



手続補正書(方丈)

昭和60年2月15日

特許審査官 恒賀 学 領

1. 事件の表示

昭和59年 特許第 265577号

2. 発明の名前

エッティングガス及びこれを用いたエッティング方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区麹町1丁目7番35号

氏名(登記) (218) ソニー株式会社

代表取締役 大賀 典雄

4. 代理人

住所 T100 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号
三信ビル 321号
電話 (031) 4395

氏名 (登記) 外國士 高月 幸

5. 補正命令の日付

意見

60.2.15

6. 補正の方法

覆書

7. 補正の内容

方丈
事務特許請求の範囲に特許権第36561号の登録による特許は変更する。
発明の実施の方法に、特許請求の範囲に記載されると認められる事項を除く。

明細書(補正)

1. 発明の名称

エッティングガス及びこれを用いたエッティング方法

2. 発明の詳細な説明

1. 硅素とフッ素とを構成元素として少なくとも有するガスを含有して成るエッティングガスであって、フッ素/硅素比の小さいガスに、CO₂を過剰に混合したものである、エッティングガス。

2. S10_x上のシリコンナイトライドを選択的にエッティングする場合に、硅素とフッ素とを構成元素として少なくとも有するエッティングガスを用い、該エッティングガスとしてフッ素/硅素比の小さいガスにCO₂を過剰に混合したものを用いることを特徴とするエッティング方法。

3. 発明の詳細な説明

(実業上の利用分野)

本発明はエッティングガス及び該エッティングガスを使用したエッティング方法に関する。この種の技術は、例えば半導体の製造プロセスなどにおいて利用される。

手続補正書(方丈)

昭和60年2月15日

特許審査官 恒賀 学 領

1. 事件の表示

昭和59年 特許第 265577号

2. 発明の名前

エッティングガス及びこれを用いたエッティング方法

3. 補正をする者

特許出願人

東京都千代田区麹町1丁目7番35号

氏名(登記) (218) ソニー株式会社

代表取締役 大賀 典雄

4. 代理人

T100 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号
三信ビル 321号
電話 (031) 4395

氏名 (登記) 外國士 高月 幸

5. 補正命令の日付

意見

60.2.15

6. 補正の方法

明細書全文 及び図面

7. 補正の内容

(1) 要求のとおり明細書全文を補正する。
(2) 図面のとおり、第2圖を補正する。

(従来の技術)

従来のこの種の技術にあっては、例えば半導体の製造過程でS10_x膜上のSi_xN_x膜等のシリコンナイトライドをドライエッティングする場合、CF₄にO₂を混合したガス、あるいはCF₄にO₂及びArを混合したガスなどをエッティングガスとして用い、トンネル型のプラズマエッチャーや、平行平板型アーノードカップリング方式のプラズマエッチャーや、放電室分離型のCDI等の装置により、エッティングが実用化されている。

これらの装置を用いると、S10_x膜を下地のS10_x膜とある程度の選択性(約5程度)をもってエッティングすることが可能である。しかし、エッティング装置に起因する反応メカニズム、特にCF₄が解離して生ずるラジカルが各々の膜をアタックする反応メカニズムから、上記各エッティング方式はいずれも等方性エッティングであり、複数エッティングと同様、マスクの下にサイドエッチを生ずる。ところが、最近の半導体素子の微細化に伴って、S10_x膜に關しても上記のような等方性エッキン

グでは、要求を満たすことができなくなっている。よって、RIEによる、マスクの寸法どおりの異方性エッティングが必要不可欠となってきた。ところがSi₃N₄膜をRIEによりエッティングする場合でも、従来は、SiO₂膜に対するのと同じエッティングガスを使用してのエッティングしかできなかった。使って、下地のSiO₂膜との間に選択性をもたせることは困難であった。

例えば、SiO₂のRIEに用いるSiO₂用エッティングガスとして知られるCF₄に、P₂をCF₂/P₂=40/73CCMの割合で添加して、0.06 Torr, 400W(0.20W/cm²)条件でエッティングを行うと、エッティング速度はSi₃N₄に対しては980Å/min.、SiO₂に対しては510Å/min.で、それ以上の差はない。エッティングの形状はアンダーカットの無い異方性となるが、Si₃N₄/SiO₂選択性はわずかに1.9である。これでは、下地SiO₂との選択性を要求されるプロセスには、制限性を考慮すると使用不可能である。例えば、深いバッドSiO₂上の選択性化マスク用Si₃N₄のエッティング等の場合には、使用できない。

Si₃N₄とSiO₂のエッティング速度のCF₄, P₂流量依存性を調べたグラフである。第2回から明らかのように、CF₄, P₂ガスの流量(グラフの横軸)の増加とともに、SiO₂のエッティング速度Vは急速に低下し、CF₄, P₂流量153CCM(仮しこのグラフのデータはいずれもRFパワー350W, RFパワー密度0.28W/cm², 壓力5Pa)のときに、Si₃N₄/SiO₂選択性Vは約30にも達する。このように、条件によってはSi₃N₄/SiO₂選択性を高くすることができる。なお図中VはSi₃N₄のエッティング速度である。エッティング装置は平行平板型RIE、下部電極被覆材は石英を使用した。

しかしCF₄, P₂は、従来Si₃N₄のエッティングに使用されていたCF₄やCF₂に比べ、P/C比が小さく、かつP₂が分子中にとりこまれた形のガスであるため、プラズマ中で非常にカーボンリッチになり、C-F系重合膜を生成し易い。特に、上記した如き高選択性が得られる条件では、エッティング後の表面に重合膜がデポジットし、これが何らかの原因を施しても取り除けなかったり、またこの重合

ところで最近、Si₃N₄とSiO₂との間に高選択性を得ることが可能なエッティングガスが発表され、上記問題点を解決できるものとして注目を集めた。これはフロン32(CF₂F₂)を用いたエッティングガスである(インターナショナル・エレクトリック・デバイス・マニテイング: 1983, 「VLSI・デバイス・ファブリケーション・ユージング・ア・ユニット・ハイリーセレクティブ・Si₃N₄・ドライエッティング」 International Electric Device Meeting, 1983, "VLSI Device Fabrication Using a Unique, Highly-Selective Si₃N₄ Dry Etching"参照)。

しかし、このエッティングガスは、実用化のためには未だ問題が残されている。即ちこのガスを選択性が高い条件で用いると、エッティング後の表面に陥没しにくい重合膜が生成したり、エッティング現象が発生したりする。使ってこのエッティングガスを実用に供するのは未だ困難である。

この問題につき更に説明すると次の通りである。第2回は、CF₄, P₂をエッティングガスとした場合の、

膜の堆積が原因と思われるエッティング現象がエッティング後の基板表面に発生したりする。かつ、エッチャードのチュンバー内への上記のような重合物の堆積も激しく、再現性のある安定したエッティングが行えないという問題がある。

このように、CF₄, P₂を使用する場合、このガス単独で実用的なRIEを行うのは大変困難である。

従来より、これらのC-F系ポリマーの生成を抑える技術として、ガス中にO₂またはCO₂等をわずかに、つまり5%程度、多くても10%程度添加する方法が良く知られている。これは、プラズマ中において、添加されたガスにより酸素ラジカルが発生し、これがカーボンをCOやCO₂として除去するため、プラズマ中のP/C比が大きくなり、ポリマーのディボジションを防止し得るというものである。またこれによりエッティング速度も速くなるが、SiO₂上のSi₃N₄のエッティングに用いる場合には、ポリマーの生成を抑えた結果ポリマーによって遮蔽されていた下地エッティング速度も高くなり、選択性がどれなくなるという問題が生じる。

この効果がO₂ほど顕著ではないCO₂を添加しても、結局同じことで、根本的な解決にはならない。

〔発明の目的〕

本発明は、上記従来技術の問題点を解決すべくなされたもので、その目的はSiO₂上のSi_xN_y（あるいはその他のシリコンナイトライド）などをエッチングする場合でもその選択性を高くとれるとともに、しかも重金属性などの実用上の問題のないエッティングガスを提供すること、及びこのようなエッティングガスの有効な使用方法を提供することにある。

〔発明の構成及び作用〕

本発明のエッティングガスは、炭素とフッ素とを構成元素として少なくとも有するガスを含み、かつこれは、P/C比の小さいガスに、CO₂を過剰に混合して成るものである。

ここで、P/C比の小さいガスとは、CF₄やCF₂H₂の如くP/Cが4:1や3:1の如くフッ素リッチになってP/C比が大きくなっているものに対し、例えばCH₄F₂やCH₄Fの如くP/C比が2:1や1:1

オノ、ラジカルで充分エッティングが進行するので、Si_xN_y/SiO₂の選択性が高まり、その選択性エッティングが効果的に達成されるわけである。しかも、CF₂H₂単独使用の従来技術に比し、ポリマー堆積などの不都合は生じず、実用的なエッティングが可能となる。

本発明におけるCO₂の大量添加は、従来から知られているCO₂添加とは技術的に全く異質のものであり、従来技術とは全く無関係であり、勿論従来技術から想到され得るものでもない。

即ち、従来から知られているO₂やCO₂の添加は、プラズマ中のカーボンの捕捉及び被エッティング物のエッティング速度の増加が目的である。例えば、シングル-Siやポリ-Siのエッティングに用いられるCF₄+O₂系では、O₂を5%程度添加することにより、Si表面に隠りつもるカーボンがマスクとなってSi表面が荒れるのが防止される。かつ、P/C比が大きくなるためSiやポリ-Siのエッティング速度が上昇する。一方、SiO₂ RIEでCF₂H₂+CO₂の系を用いるのは、前述の如くポリマーの生成を防ぎ

のようにそのP/C比が小さいものを称する。また、CO₂を過剰に混合するというのは、従来、ポリマー生成抑制のために少量のCO₂を加えるのにに対し、F⁺をCOPとして除去することにより、F⁺の再結合によるCF₂⁺(SiO₂エッチャントとして作用する)の発生を抑制できる程度に混合することを意味する。

例えば、本発明の好ましい実施の態様にあっては、P/C比の小さいガスとしてCH₄F₂を用い、これにCO₂を液量比で30~70%混合して、エッティングガスを得る。（但し、液量比はこれに限らず、装置や条件によって適宜設定する）。

上記した本発明のエッティングガスは、SiO₂上のシリコンナイトライドを選択的にエッティングする場合に、有効に使用できる。

即ち、P/C比の小さいガスにCO₂を過剰に混合して、F⁺をCOPとして除去することによりF⁺の再結合によるCF₂⁺の発生を抑えるようにすると、CF₂⁺によりエッティングされ易いSiO₂のエッティング速度は低下するが、一方Si_xN_yは、CF₂⁺以外のイ

たいが、O₂の添加ではカーボンが捕捉されすぎて下地のSiとの選択性がとれなくなってしまうので、O₂ほど顕著な効果は無いCO₂を数量（多くとも10%以下）添加する訳である。

このように、従来のガス系におけるCO₂添加と、再結合によるSiO₂エッチャントの生成を抑制する本発明でのCO₂の過剰の添加とはその技術的意味を異にする。かつそればかりでなく、従来のガス系に本発明の如くCO₂を大量に添加しても、P/C比の小さいガス例えばCH₄F₂に添加した時のような効果は期待できない。というのは、P/C比の小さいCH₄F₂ガスはプラズマ中での再結合によってしかSiO₂の主なエッチャントであるCF₂⁺を生成しないが、CF₄やCF₂H₂はその解離の大部分がCF₂⁺となるため、CO₂がフリーのF⁺を捕捉して再結合によるエッチャントの生成を減少させても、大きな影響は無い。従ってこのCO₂大量添加の効果があるのは、P/C比の小さいガス(CH₄F₂, CH₄F等)についてということになる。

上述通り、本発明におけるCO₂混合は従来

技術とは全く意味が異なる考え方方が全く異なるものであって、また、従来技術から想到され得るものでもない。

(発明の実施例)

以下、本発明の一実施例について説明する。但し、以下述べる実施例は本発明を例証するものではあるが、当然のことながらこれにより本発明は限定されない。

本実施例は、P/C 比の小さいガスとして CH_3F_2 を用い、これに CO_2 をその流量を変えて混合して、これらをエッティングガスとした場合の SiO_2 及び Si_3N_4 のエッティングレートの変化を確認することにより、 CO_2 を大量に混合したときの効果を見たものである。

第1図を参照する。第1図は、圧力 5 Pa, RF パワー 300W, RF パワー密度 0.24 W/cm^2 の条件下で、 CH_3F_2 10 SCCM に CO_2 を添加していった時の、 Si_3N_4 と SiO_2 のエッティング速度を示したグラフである。横軸に CO_2 の添加量(流量%)をとり、たて軸(左)にエッティング速度(Å/min.)、たて軸(右)に

返射比(及び後述する均一性(N))をとって示す。

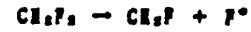
このグラフから明らかのように、 CO_2 流量 20% 前後までは SiO_2 のエッティング速度 I は上昇するが、30% 程度を境にして SiO_2 のエッティング速度が低下し、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 還射比が高くなる。(図中 V が Si_3N_4 のエッティング速度である)。 CO_2 70% では、 Si_3N_4 のエッティング速度 II が 600 Å/min. 、 SiO_2 のエッティング速度 I が 85 Å/min. で、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 還射比が 7 という、良好な結果が得られた。

このように、 CH_3F_2 を用い、これに CO_2 を 30~70% 混合した本実施例にあっては、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 還射比が高くとれ、しかも、ポリマーの堆積などに伴う不都合も生じない。

これは CH_3F_2 に CO_2 を通常よりも過剰に混合した結果、CP 系ポリマーの生成を抑えつつ、かつ下地 SiO_2 膜との間に高還射比を取れるようになったためと考えられる。

即ち、 CH_3F_2 に CO_2 をその流量比が 30~70% となるように、混合すると、プラズマ中での

$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}^+ + \text{O}^+$
の解離によって生成した CO^+ が



等の反応で生成した F^+ を



という形で捕捉するためプラズマ中で F^+ が不足し

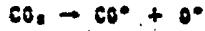


という再結合反応による SiO_2 エッチャントが生成しにくくなる。これに対し Si_3N_4 は、



$\text{Si} - \text{O} = 80 \text{ kcal/mole}$ よりも結合エネルギーが小さいため、 CF_2^+ 以外のイオン、ラジカルで充分エッティングが進行する事から $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ の還射エッティングが達成されるものと考えられる。

なお CO_2 流量 20% 前後まで SiO_2 のエッティング速度 I が上昇するのは、このあたりでは



O^+ がプラズマ中のカーボンを除去する、従来の添加ガスとしての効果の方が CO^+ による F^+ 捕捉効果よりも大きいとと思われる。

第1図には、ウェハの均一性 N(たて軸右に N で示す)も示す。これに Si_3N_4 のエッティングの均一性を表すが、 CO_2 が 70% を超えると、この均一性 N が劣るようになる。

また、 CO_2 が 20% を下回る領域、つまり第1図の符号 V で示す領域は、ポリマーのデポジションが生じ、この例の条件では実用に供しにくくなっている。

なお、図中 V はレジストの 1 種である OFPR 800 のエッティング速度を示す。このデータから、レジストにあらかじめチーバーをつけておく事により $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{PR}$ の還射比が低い事を利用した Si_3N_4 チーバーエッチが、下地となる SiO_2 との間に還射比をとりながら達成できることがわかる。ここで PR のエッティング速度の上昇は、 CO_2 からの O^+ の影響である。

(発明の効果)

上述の如く、本発明によれば SiO_2 上の Si_3N_4 などをエッティングする場合でも、その還射比を高くとれるとともに、しかも露合膜生成などの実用上

の遮蔽がないという効果を有する。

4. 図面の簡便な説明

第1図は本発明の実施例の効果を説明するためのグラフである。第2図は従来例を説明するためのグラフである。

I-SiO₂エッチング速度、II-Si₃N₄エッテン
グ速度、III-Si₃N₄/SiO₂選択比。

特許出願人 ソニー株式会社
代理人弁理士 高月 幸

補正図面

第2図

